

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of

Takeshi KIJIMA et al.

Application No.: 10/800,722

Filed: August 2, 2004

Docket No.: 119112

For: METHOD OF FORMING FERROELECTRIC FILM

CLAIM FOR PRIORITY

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested for the above-identified patent application and the priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2003-071953 filed on March 17, 2003

In support of this claim, a certified copy of said original foreign application:

is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. §119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

Respectfully submitted,

James A. Oliff
Registration No. 27,075

Thomas J. Pardini
Registration No. 30,411

JAO:TJP/amo

Date: August 2, 2004

OLIFF & BERRIDGE, PLC
P.O. Box 19928
Alexandria, Virginia 22320
Telephone: (703) 836-6400

<p>DEPOSIT ACCOUNT USE AUTHORIZATION Please grant any extension necessary for entry; Charge any fee due to our Deposit Account No. 15-0461</p>
--

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2003年 3月17日

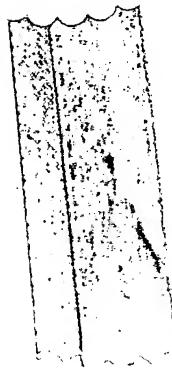
出願番号 Application Number: 特願2003-071953
[ST. 10/C]: [JP2003-071953]

出願人 Applicant(s): セイコーエプソン株式会社

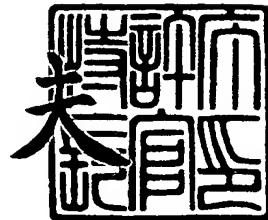
CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2003年12月 4日

今井康



特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office



【書類名】 特許願
【整理番号】 EP-0444201
【提出日】 平成15年 3月17日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01L 27/10
【発明者】
【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーホームズ株式会社内
【氏名】 木島 健
【発明者】
【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーホームズ株式会社内
【氏名】 ▲濱▼田 泰彰
【発明者】
【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーホームズ株式会社内
【氏名】 名取 栄治
【特許出願人】
【識別番号】 000002369
【氏名又は名称】 セイコーホームズ株式会社
【代理人】
【識別番号】 100090479
【弁理士】
【氏名又は名称】 井上 一
【電話番号】 03-5397-0891

【選任した代理人】

【識別番号】 100090387

【弁理士】

【氏名又は名称】 布施 行夫

【電話番号】 03-5397-0891

【選任した代理人】

【識別番号】 100090398

【弁理士】

【氏名又は名称】 大渕 美千栄

【電話番号】 03-5397-0891

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 039491

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9402500

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 強誘電体薄膜の形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機金属気相成長法を用いて、 Pt からなる金属薄膜上に P Z T 系複合酸化物からなる強誘電体薄膜を形成するための方法であって、

Pb 原料の供給を開始して、前記金属薄膜の上に Pb と Pt との合金膜を形成すること、

その後、 Ti 原料の供給を開始して、前記合金膜の上に PbTiO₃ からなる複合酸化物の初期結晶核を形成すること、

さらにその後、 Zr 原料の供給を開始して、前記初期結晶核の上部に P Z T 系複合酸化物の結晶成長層を形成すること、

を含む、強誘電体薄膜の形成方法。

【請求項 2】 請求項 1 において、

前記合金膜の形成を、不活性ガス雰囲気中で行い、前記 Ti 原料の供給開始とともに酸化ガスの供給を開始することを含む、強誘電体薄膜の形成方法。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 において、

前記合金膜を少なくとも 400°C 以下で形成する、強誘電体薄膜の形成方法。

【請求項 4】 請求項 1 ~ 3 のいずれかにおいて、

前記初期結晶核を島状に形成する、強誘電体薄膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機金属気相成長法を用いた強誘電体薄膜の形成方法に関する。

【0002】

【背景技術】

近年、強誘電体メモリや圧電素子への応用が期待されている強誘電体薄膜の形成技術において、量産性の向上を図るべく、化合物半導体の結晶成長技術において実績のある有機金属気相成長法 (MOCVD 法) を用いた成膜技術が注目され

ている。

【0003】

しかし、従来のMOCVD法を用いた成膜技術では、電極材料として用いられるPt金属薄膜上にPZT系複合酸化物を成膜する場合、PZT系複合酸化物とPt金属薄膜とは結晶格子の整合性がよくないため、良質な結晶状態の強誘電体薄膜を得ることが難しかった。また、MOCVD法でPZT系複合酸化物を行う場合には、一般的に全ての構成元素の原料ガスを一括に供給して成膜が行われるが、Pt金属薄膜上に成膜する時には上述した格子不整合を低減させるために、Ti原料と酸化ガスのみを先行供給して、TiO_x膜をPt金属薄膜とPZT系複合酸化物結晶との間の緩衝層として形成する技術も提案されている。ところが、このTiO_x膜は、その結晶の配向性がPZT系複合酸化物結晶の配向性に望ましからぬ影響を与えるおそれがあり、これに代わる技術が望まれている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、Ptからなる金属薄膜において、良好な結晶品質のPZT系複合酸化物からなる強誘電体薄膜を得ることができる強誘電体薄膜の形成方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明の強誘電体薄膜の形成方法は、有機金属気相成長法を用いて、Ptからなる金属薄膜上にPZT系複合酸化物からなる強誘電体薄膜を形成するための方法であって、Nb原料の供給を開始して、前記金属薄膜の上にNbとPtとの合金膜を形成すること、その後、Ti原料の供給を開始して、前記合金膜の上にNb₂TiO₃からなる複合酸化物の初期結晶核を形成すること、さらにその後、Zr原料の供給を開始して、前記初期結晶核の上部にPZT系複合酸化物の結晶成長層を形成すること、を含む。

【0006】

本発明の形成方法によれば、まず、Ptからなる金属薄膜上に、PZT系複合酸化物の構成元素の一つであるNb原料を用いてNbとPtとの合金膜を形成す

る。この合金膜は、P_t薄膜とPZT系複合酸化物との双方と格子整合しやすい格子定数を有するため、その上に形成されるPZT複合酸化物結晶の格子不整合に起因する歪みを緩和させることができ、強誘電体薄膜の疲労特性を決定する要因の一つとなる界面状態を良好なものとすることができます。そして、本発明の形成方法では、上述した合金膜を形成した後に、Ti原料の供給を開始して、合金膜の上にPbTiO₃からなる複合酸化物の初期結晶核を形成する。一般に、PZT系複合酸化物においては、Zr元素の組成比が高くなるほど、結晶化温度が上昇することが知られており、Zr元素を有しないPbTiO₃では、比較的に低温領域で良好な品質の結晶を得ることができる。そして、本発明の強誘電体薄膜の形成方法では、PZT系複合酸化物の形成の際に既に存在しているPbTiO₃の初期結晶核を利用して、結晶化エネルギーを低減させることで、PZT系複合酸化物の結晶化温度を低減させることができる。したがって、本発明の形成方法を用いることによって、P_t薄膜との界面状態が良好であって、かつ良質なPZT系複合酸化物結晶からなる強誘電体薄膜を低い結晶化温度で得ることができる。

【0007】

本発明の強誘電体薄膜の形成方法は、以下の態様を探り得る。

【0008】

(A) 前記合金膜の形成を、不活性ガス雰囲気中で行い、前記Ti原料の供給開始とともに酸化ガスの供給を開始することを含むことができる。

【0009】

かかる態様によれば、酸素と結合して雰囲気中に飛散しやすいPb元素の酸化を合金膜の形成工程において効果的に抑制することができる。

【0010】

(B) 前記合金膜を少なくとも400℃以下で形成することができる。

【0011】

かかる態様においても、合金膜の形成工程において、比較的に低い温度領域から蒸気となりやすいPb元素が雰囲気中に飛散するのを効果的に防止することができる。

【0012】

(C) 前記初期結晶核を島状に形成することができる。

【0013】

かかる様によれば、 $PbTiO_3$ は、機械的強度がPZT系複合酸化物に比べて弱いため、初期結晶核を島状に散在させることにより、PZT複合酸化物の結晶成長層が初期結晶核を被覆するように形成されていくため、機械的強度の点から強誘電体薄膜の信頼性を向上させることができる。

【0014】**【発明の実施の形態】**

以下、本発明に好適な実施の形態について、図面を参照しながら説明する。

【0015】**1. 製造装置**

図1は、本実施の形態に係る強誘電体薄膜の形成方法に用いられるMOCVD(有機金属気相成長)装置を模式的に示す図である。

【0016】

MOCVD装置100は、反応室10と、第1～第3原料室21, 22, 23を有する。反応室10の周囲には、反応室10内の基板50の温度を制御するためのヒーター40が設けられている。第1～第3原料室21, 22, 23のそれぞれと、反応室10とは、原料供給ライン31により接続されている。また、MOCVD装置100は、第1ガス供給ライン32を通じて、キャリアガスたるAr(アルゴン)ガスを反応室10内に供給することにより反応室10内へのガス流量の制御が可能に形成されている。なお、キャリアガスとしては、不活性ガスを用いることができ、上述したアルゴンガスの他に、N₂(窒素)ガスなどが例示される。また、MOCVD装置100は、第2ガス供給ライン33を通じてPZT系複合酸化物を形成するための酸化ガスたるO₂(酸素)ガスが反応室10内に供給可能に形成されている。酸化ガスとしては、上述した酸素ガスの他に、例えば、N₂Oガスなどを用いることができる。

【0017】

原料室21には、Pb(鉛)原料21aが充填されている。Pb原料21aと

しては、例えば、Pb (C₂H₅)₄などのアルキル鉛化合物や、β-ジケトン鉛錯体などを挙げることができる。

【0018】

原料室22には、Zr (ジルコニウム) 原料22aが充填されている。Zr原料22aとしては、例えば、Zr (t-C₄H₉O)₄等のアルコキシドなどが挙げられる。

【0019】

原料室23には、Ti (チタン) 原料23aが充填されている。Ti原料23aとしては、例えば、TiCl₄、Ti (i-C₃H₇O)₄等のアルコキシドなどが挙げられる。

【0020】

2. PZT系強誘電体薄膜の形成方法

図2 (A) ~図2 (D) は、本実施の形態に係るPZT系強誘電体薄膜の形成工程を模式的に示す断面図である。

【0021】

本実施の形態の形成工程では、まず、図2 (A) に示すように、所与の基体50上に例えば、スパッタリングなどによりPt金属薄膜60が形成されたものを用意し、これを図1に示すようなMOCVD装置100の反応室10に設置する。基体50としては、半導体基板、樹脂基板など強誘電体薄膜の用途に応じて好適なものを任意に採用することができ、特に限定されない。

【0022】

次に、図3の区間 (イ) に示すように、MOCVD装置100において、Pb原料21aをキャリアガスのArガスとともに反応室10に供給を開始して、図2 (B) に示すように、Pt金属薄膜60の上にPtとPbとの合金であるPbPt₃からなる合金膜61を形成する。このとき、反応室10内の雰囲気は、酸化ガスであるO₂ガスを含まない不活性ガスの雰囲気であることが好ましい。なぜなら、Pbは酸素と結合しやすく、雰囲気中の酸素分圧が高いとPt金属薄膜60上に一度堆積したものであっても酸素と結合して雰囲気中に飛散してしまうからである。すなわち、本実施の形態の形成工程では、ArガスやN₂ガスなど

の不活性ガスによる非酸化雰囲気中で合金膜61の形成工程を行うことにより、合金膜61を構成するPbの雰囲気中への脱離を防止することができる。また、かかる工程においては、ヒーター40において基体50の温度が少なくとも400℃以下、より好ましくは150℃付近となるように制御することが好ましい。Pbは、比較的に低い温度領域から蒸気となりやすいため、かかる合金膜61の形成工程においては、温度の面からもPbの飛散を防止することが重要となるからである。

【0023】

次に、図3の区間(ロ)に示すように、Ti原料22aの供給を開始するとともに、酸化ガスであるO₂ガスの供給を開始して、図2(C)に示すように、合金膜61の上にPbTiO₃からなる複合酸化物による初期結晶核71を形成する。このとき、初期結晶核71は、合金膜61上において島状となるように形成することが好ましい。PbTiO₃は、PZT系複合酸化物の結晶化温度を低減させることができるが、機械的強度がPZT系複合酸化物に比べて弱い。このため、本実施の形態の形成工程では、初期結晶核71を島状に散在させることにより、その後に形成されるPZT複合酸化物の結晶成長層72が初期結晶核71を被覆するように形成されていくため、機械的強度の点から強誘電体薄膜の信頼性を向上させることができる。

【0024】

そして、図3の区間(ハ)に示すように、Zr原料23aの供給を開始することにより、図2(D)に示すように、Pb(Zr、Ti)O₃からなる複合酸化物の結晶成長層72を初期結晶核71の上部に形成することにより、PZT系強誘電体薄膜を得ることができる。

【0025】

以上に述べたように、本実施の形態の強誘電体薄膜の形成方法によれば、合金膜61は、Pt金属薄膜60とPZT系複合酸化物との双方と格子整合しやすい格子定数を有するため、その上に形成されるPZT系複合酸化物結晶の格子不整合に起因する歪みを緩和させることができ、強誘電体薄膜の疲労特性を決定する要因の一つとなる界面状態を良好なものとすることができます。そして、本実施の

形態の強誘電体薄膜の形成方法では、P Z T 系複合酸化物の結晶成長層 7 2 の形成の際に P b T i O 3 の初期結晶核 7 1 を利用して、結晶化エネルギーを低減させることができるので、P Z T 系複合酸化物の結晶化温度を低減させることができます。したがって、本実施の形態の形成方法を用いることによって、P t 金属薄膜 6 0 上に界面状態が良好であって、かつ良好な結晶品質のP Z T 系複合酸化物の結晶成長層 7 2 からなる強誘電体薄膜を低い結晶化温度で得ることができる。

【0026】

ここで、実際に本実施の形態の強誘電体薄膜の形成方法を用いて、既出の成膜工程により、厚さ 150 nm の P b Z r 0 . 3 T i 0 . 7 O 3 (P Z T) 薄膜を MOCVD 法により、形成したところ、図 4 に示すような良好な表面モフォロジーと図 5 に示すような良好なヒステリシス特性を確認することが出来た。なお、ヒステリシス特性は、上記 P Z T 薄膜上に直径 100 μm φ 、厚さ 100 nm の P t 上部電極を形成して測定したものである。

【0027】

本実施の形態の強誘電体薄膜の形成方法は、この強誘電体薄膜を用いた強誘電体メモリや圧電素子の製造方法に適用することができる。以下では、一例として本実施の形態の強誘電体膜の形成方法を強誘電体メモリの製造方法への適用した場合について説明する。

【0028】

3. 強誘電体メモリの製造方法への適用例

図 6 は、本実施例に係る強誘電体メモリの製造工程の一例を模式的に示す断面図である。

【0029】

本実施例では、まず図 6 (A) に示すように、基体 5 0 の上に強誘電体キャパシタ 8 0 の下部電極となる P t 金属薄膜 6 0 が形成されたものに対して上述した強誘電体薄膜の形成方法を用いて、P b P t 3 合金膜 6 1 、P b T i O 3 初期結晶核 7 1 、および P Z T 結晶成長層 7 2 を順次形成する。続いて、P Z T 結晶成長層 7 2 の上に、強誘電体キャパシタ 8 0 の上部電極となる P t 金属薄膜 6 2 を形成する。なお、基体 5 0 は、例えば、図 6 に示すように、半導体基板 5 1 の上

にセル選択用のトランジスタ 5 6 が形成されたものを用いることができる。このトランジスタ 5 6 は、ソース／ドレイン 5 3、ゲート酸化膜 5 4、ゲート電極 5 5 を有することができる。また、トランジスタ 5 6 の一方のソース／ドレイン 5 3 の上には、例えば、タングステンなどからなるプラグ電極 5 7 を形成しておき、強誘電体キャパシタ 8 0 の下部電極となる Pt 金属薄膜 6 0 と接続可能に形成した STACK 構造を採用することができる。また、基体 5 0 内においては、トランジスタ 5 6 はセル間で素子分離領域 5 2 によりセルごとに分離されており、トランジスタ 5 6 の上部には、例えば、酸化膜などからなる第 1 層間絶縁膜 5 8 を有することができる。

【0030】

次に、本実施例では、図 6 (B) に示すように、強誘電体キャパシタ 8 0 を所望の大きさ及び形状にパターニングする。そして、最終的には、図 6 (C) に示すように、強誘電体キャパシタ 8 0 を被覆するように水素バリア膜 9 1 を形成し、その後、第 2 層間絶縁膜 9 2 を形成するとともに、この第 2 層間絶縁膜 9 2 に形成されたスルーホールを通じて強誘電体キャパシタ 8 0 およびトランジスタ 5 6 を外部と接続するための金属配線層 9 3、9 4 を形成することにより強誘電体メモリを得る。本実施例の製造工程によれば、良好な結晶品質の P Z T 系強誘電体薄膜が形成されるので、特性に優れた強誘電体メモリを実現することができる。

【0031】

なお、本実施例では、いわゆる 1 T 1 C 型の強誘電体メモリの製造工程について説明したが、本実施の形態の強誘電体薄膜の形成方法は、この他に、いわゆる 2 T 2 C 型や単純マトリクス型（クロスポイント型）などの各種のセル方式を用いた強誘電体メモリの製造工程にも適用することが可能である。

【0032】

以上に、本発明に好適な実施の形態について説明してきたが、本発明は上述したものに限られず、発明の要旨の範囲内で各種の変形態様により実施することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施形態で用いるMOCVD装置を模式的に示す図。

【図2】 MOCVD装置における原料供給タイミングと昇温履歴を説明する図。

【図3】 本発明の実施形態に係る強誘電体薄膜の形成工程を示す断面図。

【図4】 本実施の形態に係る強誘電体薄膜の表面モフォロジーの観察結果を示す図。

【図5】 本実施の形態に係る強誘電体薄膜のヒステリシス特性を測定した結果を示す図。

【図6】 本発明の実施形態に係る強誘電体薄膜の形成工程を適用した強誘電体メモリの製造工程を示す断面図。

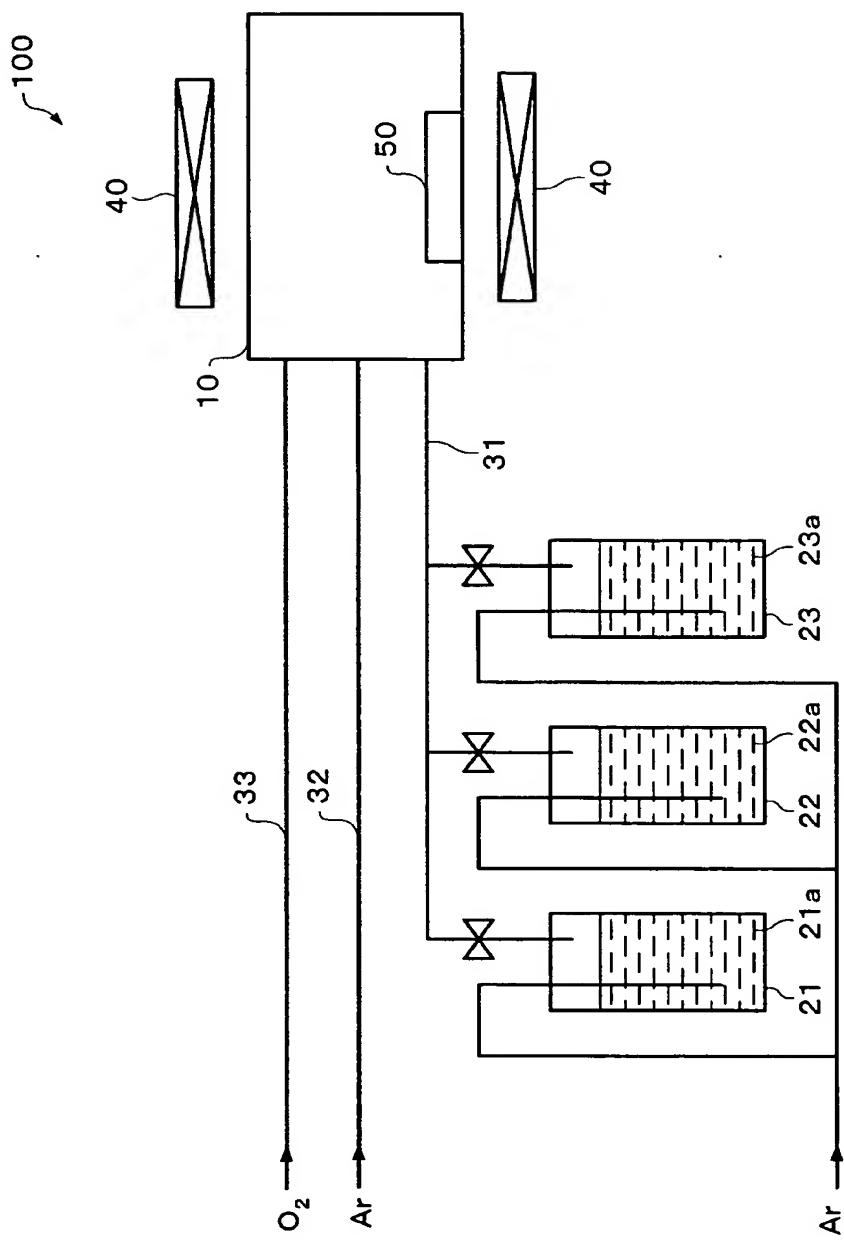
【符号の説明】

50 基体、60 金属薄膜、61 合金膜、71 初期結晶核、72 結晶成長層、100 MOCVD装置

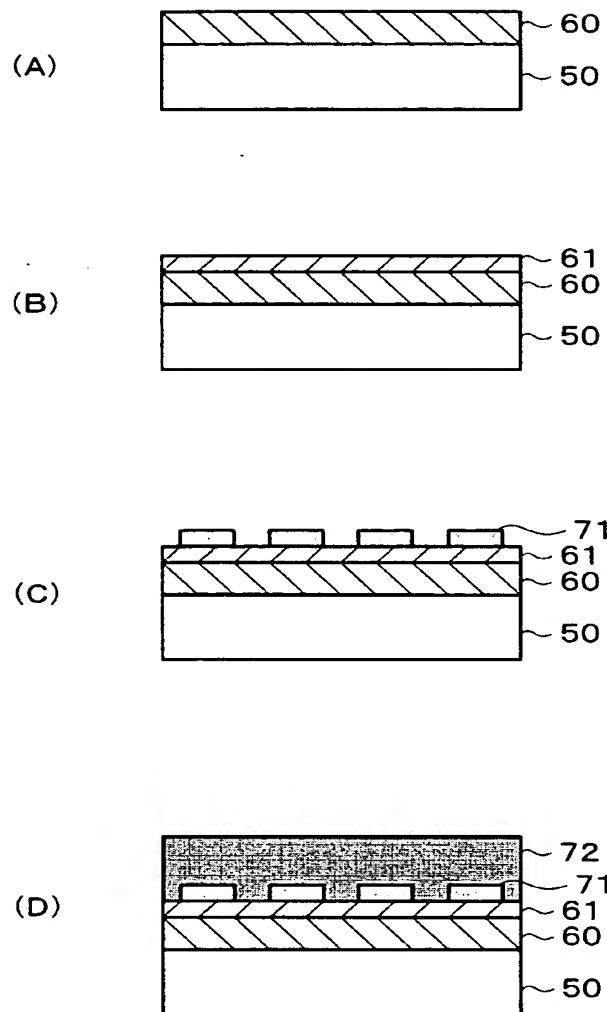
【書類名】

図面

【図 1】

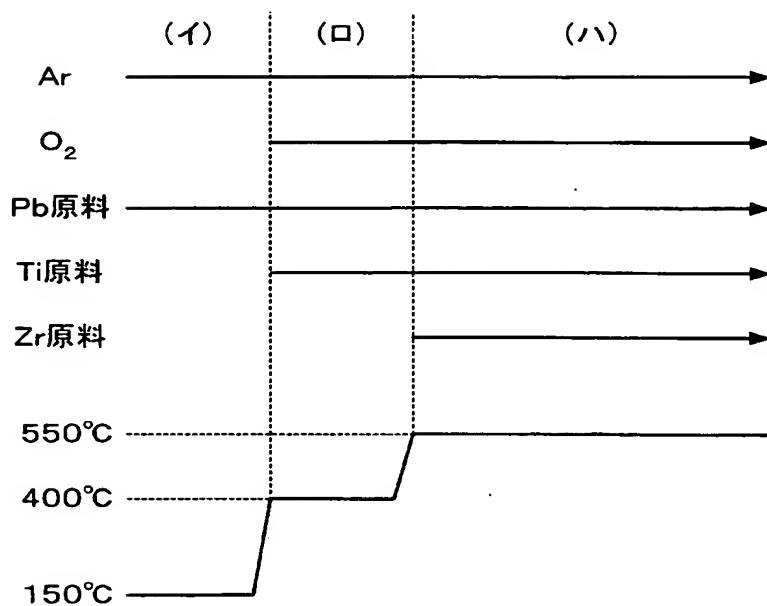


【図2】

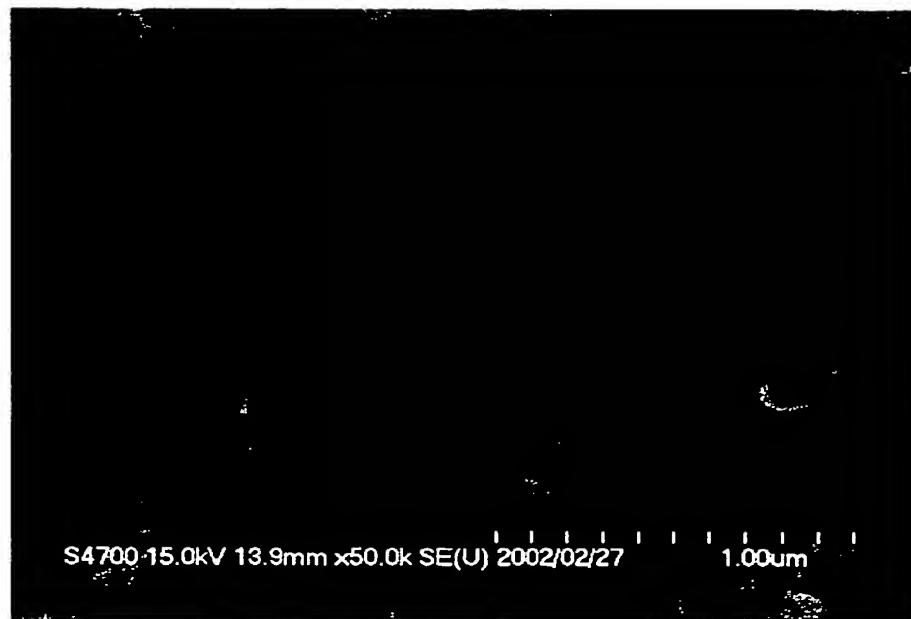


【図3】

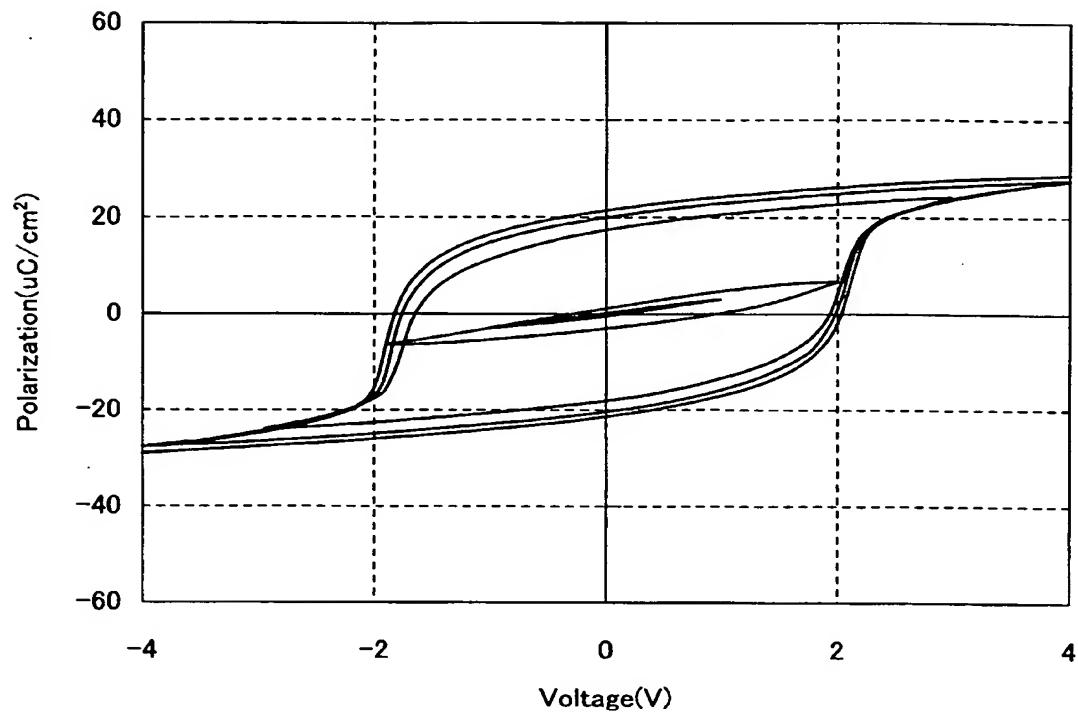
BEST AVAILABLE COPY



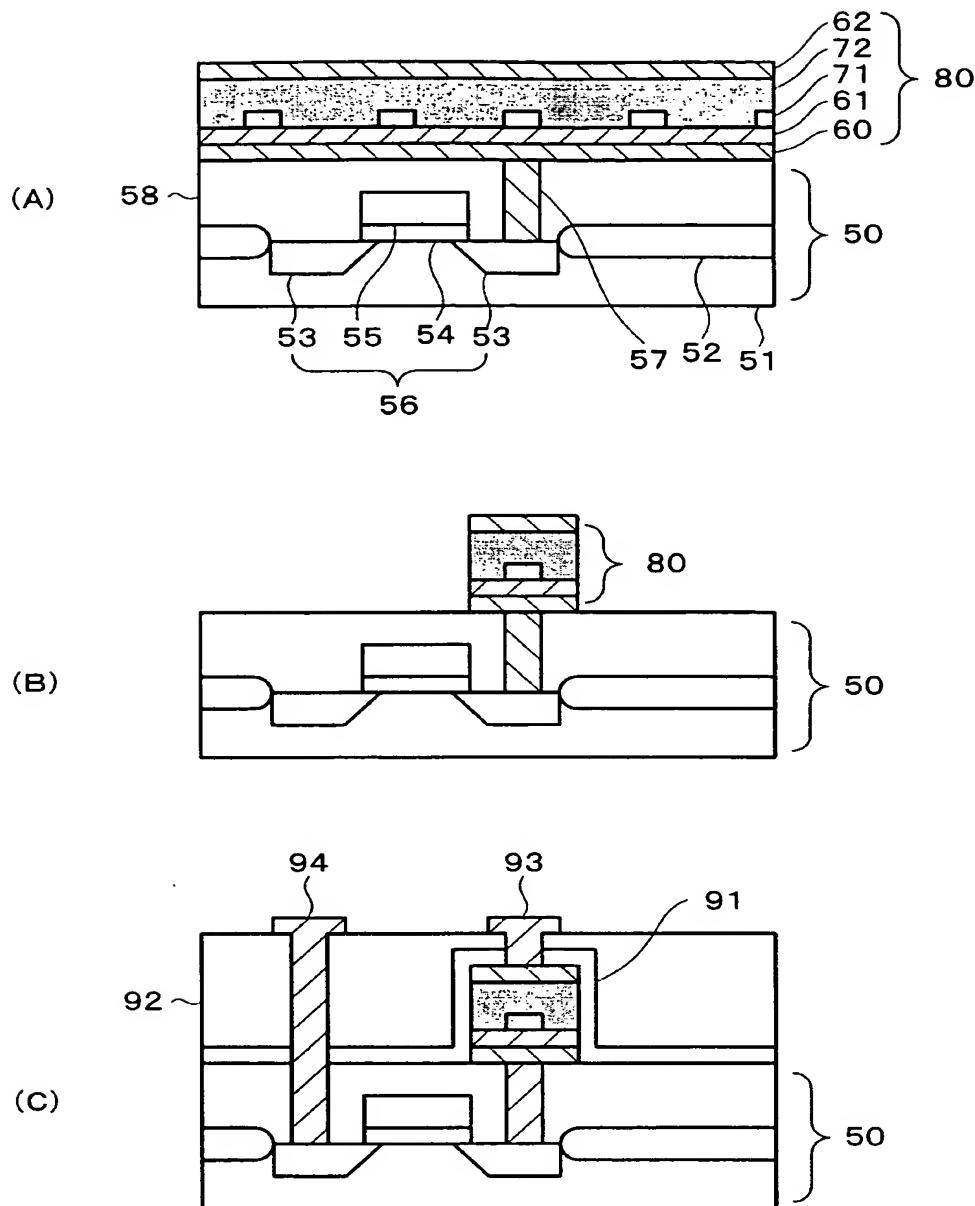
【図4】



【図5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 Pt からなる金属薄膜上において、良好な結晶品質の P Z T 系複合酸化物からなる強誘電体薄膜を得ることができる強誘電体薄膜の形成方法を提供する。

【解決手段】 本発明の強誘電体薄膜の形成方法は、有機金属気相成長法を用いて、Pt からなる金属薄膜 60 上に P Z T 系複合酸化物からなる強誘電体薄膜を形成するための方法であって、Pb 原料の供給を開始して、前記金属薄膜 60 の上に Pb と Pt との合金膜 61 を形成すること、その後、Ti 原料の供給を開始して、前記合金膜 61 の上に Pb Ti O₃ からなる複合酸化物の初期結晶核 71 を形成すること、さらにその後、Zr 原料の供給を開始して、前記初期結晶核 71 の上部に P Z T 系複合酸化物の結晶成長層 72 を形成すること、を含む。

【選択図】 図 2

特願 2003-071953

出願人履歴情報

識別番号 [000002369]

1. 変更年月日 1990年 8月20日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
氏 名 セイコーエプソン株式会社